

# 液體金屬의 統計力學的 構造

金 完 奎\*

## Abstract:

The Author assumes that pure liquid metal is composed of molecular oscillators whose energy states are classified into two subgroups, i. e., A and B states, each being accessible to either one of the two sorts of lattice sites.

By the application of the partition function, calculation has been made for the various thermodynamic properties such as the vapor pressure, the entropy, and the heat capacity of liquid metals over the temperature range from the melting point to the boiling point. The theoretical values thus obtained are in good accordance with those observed.

## I. 序 論

物質은 聚合狀態로 보아 固體, 液體, 氣體로 나누어지나 조건에 따라 이들은 相互 變轉한다. 기체, 고체에 대해서는 基本構成單位 및 이들 사이에 작용하는 힘 또한 그들의 配列狀態가 잘 알려져 있으므로 理論的 展開가 용이하며 따라서 氣體, 固體의 성질은 統計力學的으로 잘 규명되어 왔다. 그러나 液體에 대해서는 基本구성단위와 이 사이에 작용하는 힘이 不明한 뿐 아니라 배열에 있어서도 任意的이면서도 秩序的인 면을 갖는 多樣性으로 인하여 그간 많은 學者의 노력에 비해 이론적으로 잘 규명되지 않고 있다.

중래의 液體模型을 약술하면 (1) Guggenheim<sup>①</sup>의 均一 에너지 模型, (2) Mie<sup>②</sup>의 單振動子 模型, (3) Kincaid-Eyring<sup>③</sup>의 單原子金屬 模型, (4) Hirai-Rhee-Eyring<sup>④</sup>의 空孔 模型(hole model) 등이 있다. 이 중 (1), (2) 및 (3)의 모형으로 부터는 液體의 分配函數  $Q$  (Partition function of the system)를 다음과 같이 유도하고 있다. 즉, 어떤 부피  $V$  속에 들어 있는 質量  $m$ 인  $N$ 個의 分子로 구성된 集合體(assembly)의 分配函數  $Q(N, V, T)$ 는 古典統計力學的으로는 다음과 같이 주어진다.

\* 化學工學科 教授

註 ① Guggenheim, *Proc. Roy. Soc. A*, 135, 181 (1932).

② Mie, *Ann. Phys.* 11, 657 (1903).

③ Kincaid & Eyring, *J. Chem. Phys.*, 5, 505 (1937).

④ Hirai, Rhee & Eyring, *The Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 44, No. 7. pp.683~688 July, 1958.

$$Q(N, V, T) = \{ (2\pi mkT/h^2)^{3/2} J(T) \}^N \Omega(T) \dots \dots \dots (1)$$

여기서  $J(T)$ 는 모든 內部 自由度 즉 廻轉, 振動, 電子 및 核의 에너지 상태수에 대응하는 分配函數이며  $\Omega(T)$ 는 配列 分配函數 (configurational p. f.)이며 古典統計力學的으로 다음과 같이 정의된다.

$$\Omega(T) = \frac{1}{N!} \int \dots \int e^{-W/kT} (d\tau)^N \dots \dots \dots (2)$$

여기서  $W$ 는 集合體의 配列位置 에너지 (configurational potential energy)를 가리키며  $(d\tau)^N$ 는  $N$ 개의 각각의 分子의 中心이 들어 있는  $N$ 개의 부피 要素 (volume element)의 積을 표시한다. 첫째의 모형에서는 液相內에 있는 分子들도 氣相內에 있는 分子와 같은 양식의 운동을 하되 液體分子는 均一한 位置에너지  $x(V)$  밑에서 각각의 自由부피  $V_f$  (free volume) 속에서만 자유로이 움직인다고 가정하여  $W = -Nx$ 로 주어 식 (2)를 다음과 같이 유도한다.

$$\Omega(T) = [v_f(V) e^{(x(V)+kT)/kT}]^N \dots \dots \dots (3a)$$

이 式을 (1)에 대입하여

$$Q(N, V, T) = \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} v_f(V) J(T) e^{\frac{x(V)+kT}{kT}} \right]^N \dots \dots \dots (3b)$$

를 얻는다. 여기서 自由부피  $v_f$ 는

$$v_f = C[(V/N)^{1/3} - (V_o/N)^{1/3}]^3 \dots \dots \dots (3c)$$

로 주었으며  $C$ 는 結晶型에 따라 결정되는 恒數이나 Eyring<sup>5</sup> 및 Hirschfelder氏 등은 모든 결정형에 대해서도  $C=2$ 로 주어도 무방하며  $V_o$ 는 融點에서의 固體부피라 하였다. 둘째의 모형에서는 液相을 準結晶構造 (quasi-crystalline structure)로 보고 각각의 액체분자는 액상내에서 최소의 位置에너지 ( $-x_o(V)$ )를 가지는 특정된 자리에서 古典單振動運動을 한다고 가정하였다. 즉 이 자리로부터 거리  $r$ 에 떨어져 있는 分子의 에너지는  $-x_o + \frac{1}{2}m(2\pi\nu)^2 r^2$ 로 표시된다. 따라서  $\Omega(T)$ 는 다음과 같이 유도된다.

$$\Omega(T) = \left[ \int_0^\infty e^{-\frac{1}{2}m(2\pi\nu)^2 r^2/kT} 4\pi r^2 dr \right]^N \exp\left\{ \frac{N(x_o+kT)}{kT} \right\} = \left\{ \left( \frac{kT}{2\pi m\nu^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( \frac{x_o+kT}{kT} \right) \right\}^N$$

이 式을 식(1)에 대입하여 다음 式을 얻었다.

$$Q(T) = \left[ \left( \frac{kT}{h\nu} \right)^3 J(T) \exp\left( \frac{x_o+kT}{kT} \right) \right]^N \dots \dots \dots (4)$$

세째의 모형에서는 금속액체의 구성단위는 單原子分子로 생각하고  $\Omega(T)$ 와 分子의 分配函數  $f(r)$ 를 다음과 같이 주었다.

$$\Omega(T) = N \left[ \left( \frac{kT}{2\pi m\nu^2} \right)^{\frac{1}{2}} + v_f^{\frac{1}{3}} \right]^{3N} \exp\left\{ \frac{E(V)}{kT} \right\}$$

$$f(T) = N \left[ \frac{kT}{h\nu} + \frac{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}{h} v_f^{\frac{1}{3}} \right]^3 \exp\left\{ \frac{E(V)}{RT} \right\} \dots \dots \dots (5a)$$

여기서 自由부피  $v_f$ 는 식(3'c)와 같다. 그들은  $E(V)$ 를 靜的 에너지 (static energy)라고 부르고

註 5 J. Hirschfelder, D. Stevenson & H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 5, 896 (1937).

다음과 같은 관계를 도입하였다.

$$E(v) = a/v - b \exp(-c v^{\frac{1}{3}}) \dots \dots \dots (5b)$$

$a, b$  및  $c$ 는 物質 고유의 常數이다.

넷째의 모형은 平井-Eyring<sup>6</sup>氏가 새로이 제창한 說이며 그들은 空孔說(hole theory)에 입각하여 不活性元素에 대한 分配函數  $Q(N, V, T)$ 로서 다음과 같이 주었다.

$$Q(N, V, T) = \left\{ (1 - e^{-\theta/T})^{-3} e^{Es/RT} \left\{ 1 + n_h \exp\left(-\frac{aEs}{n_h RT}\right) \right\}^{\frac{NV_s}{V}} \right. \\ \left. \times \left\{ \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{eV}{N} \right\}^{\frac{N(V-V_s)}{V}} \dots \dots \dots (6a)$$

여기서  $n_h = n(V - V_s)/V \dots \dots \dots (6b)$

파라메터  $n$ 의 값은 6~10이며,  $Q, Es$  및  $V_s$ 는 3개가 다 融點에서 실측되는 값이며 각각 Einstein 特性溫度, 昇草에너지 및 固體의 부피를 표시한다.

그들은 上式으로부터 不活性氣體의 臨界溫度, 壓力 및 부피를 산출하여 실측치와 비교적 잘 일치하는 값을 얻었다. Eyring 學派는 이 空孔模型을 기준으로 하여 알카리金屬의 液體分配函數를 다음과 같이 주었다.

$$Q = \left\{ (1 - e^{-\theta/T})^{-3} e^{Es/RT} (1 + n_h e^{-aEs/n_h RT}) \right\}^{\frac{V_s}{V} N} \left\{ \left( \frac{f_1 V}{N} \right)^2 + \frac{2f_2 eV}{N} \right\}^{(1 - \frac{V_s}{V}) N} \dots \dots \dots (7a)$$

$$f_1 = w_1 (2\pi m_1 kT/h^2)^{3/2} \dots \dots \dots (7b)$$

$$f_2 = \left( \frac{2\pi m_2 kT}{h^2} \right)^{3/2} \left( \frac{8\pi^2 I kT}{2h^2} \right) \left( \frac{e^{D/RT}}{1 - e^{-\frac{hV}{kT}}} \right) \dots \dots \dots (7c)$$

여기서  $f_1$  및  $f_2$ 는 單原子 및 2原子分子的 氣體에 대하여 통상의 통계역학으로 구해지는 分子의 分配函數이다. 이 모형에 의하면 液體金屬은 單原子 및 2原子分子로 구성되며 그 聚合상태에는 準結晶型과 準氣體型의 두 상태의 混成으로 취급되었다. 그러나 本 論文에서는 다음의 理由로 液體金屬에 대하여 原子分子的 單振動子模型을 채택하였다.

즉 Herzberg<sup>7</sup>는 水銀이나 몇가지의 金屬원소의 氣相에서 2原子分子가 존재하는 것을 발견하였다. 한편으로 Gordon<sup>8</sup>의 계산에 의하면 알카리金屬은 會合하려는 경향이 강하다. 그러므로 그의 理論을 적용하면 증기가 액체와 같은 적은 부피로 압축되면 單原 2分子는 2原子分子로 변할 것으로 생각된다.

한편, Blackmann,<sup>9</sup> Montroll,<sup>10</sup> Newell<sup>11</sup> 및 Van Hove<sup>12</sup>는 結晶상태에 있는 振動子の 振動數

註 ⑥ Carlson, Eyring & Rhee, The Proceedings of the National Academy of Sciences, Vol. 46, No. 3, pp. 333~336. March, 1960.; Vol. 46, No. 5, pp. 649~659. May, 1960.  
 ⑦ G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules.  
 ⑧ Gordon, J. Chem. Phys., 4, 100, (1936).  
 ⑨ M. Blackman, Proc. Roy. Soc., A, 159, 416, (1937).  
 ⑩ Montroll, J. Chem. Phys. 15, 575, (1947).  
 ⑪ G. F. Newell, J. Chem. Phys. 21, 1877, (1953).  
 ⑫ L. Van Hove, Phys. Rev. 89, 1189, (1953).

分布에는 두 極大值가 있음을 이론적으로 유도하였다. 이 사실로부터 結晶은 각각의 極大值를 가진 두 振動子로 구성된다고 하여 근사적으로 취급할 수 있다. 사실에 있어서 Lindemann<sup>⑧</sup>과 Nernst는 어떤 결정은 두 振動子로 구성되며 그 중 하나는 다른 振動子의 半인 진동수를 갖는다고 생각하여 結晶의 물 熱容量을 계산하였다. 그 결과는 단순한 Einstein의 結晶 分配函數에서 산출한 값 보다 더욱 좋았다.

上述의 이론을 종합하여 筆者는 어떤 종류의 금속 특히 I族元素는 액체상태에서 2原子分子로 구성되며 각 分子는 두 종류의 자리 즉 A 및 B 자리 中 하나를 차지하며 자리에 따라 두 종류의 진동수가 있음을 가정하였다.

## II. 液體金屬의 分配函數

$\epsilon_{A,i}$  및  $\epsilon_{B,j}$ 를 각각 액체금속의 두 종류에 속하는 자리 A 및 자리 B에 따르는 量子狀態 i에 대응하는 分子에너지라 하면 이들 分子에 대한 分配函數  $q_A$  및  $q_B$ 는 일반적으로 다음과 같이 정의된다.

$$q_A = \sum_i e^{-\epsilon_{A,i}/kT} \quad \text{및} \quad q_B = \sum_j e^{-\epsilon_{B,j}/kT}$$

이 分子系에 대한 카노니칼 앙상블(Canonical ensemble)의 分配函數  $Q(N, V, T)$ 에 대해서 모든 가능한 상태를 포함시켜 표시하면

$$Q(N, V, T) = \sum_{\substack{N_A, N_B \\ N_A + N_B = N}} \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} q_A^{N_A} q_B^{N_B} \dots\dots\dots (8a)$$

여기서  $N_A$  및  $N_B$ 는 각각 자리 A 및 B를 차지하는 分子의 數이며  $N$ 는 分子의 총 수가 된다. 2項定理을 위의 式에 적용하면

$$Q(N, V, T) = (q_A + q_B)^N, \quad N = N_A + N_B \dots\dots\dots (8b)$$

同核 2原子分子의 경우 각각의 分子가 格子點에 의하여 구별된다. 할지라도 한 分子에 속한 두 原子의 교환은 서로 똑 같은 상태가 된다. 그러므로 分子當 2개씩 같은 상태가 생기므로 이러한 系에 대해서는  $Q(N, V, T)$ 는 다음과 같이 된다.

$$Q(N, V, T) = \left[ \frac{1}{2} (q_A + q_B) \right]^N \dots\dots\dots (8c)$$

지금 자리 A 또는 B에 있는 分子의 重心은 等方 3次元의 Hook振動을 하며 또한 2原子分子의 核間의 振動은 調和振動이며 分子의 廻轉運動은 古典的(表 I 參照)이라고 생각하면 통상의 統計力學에 따라 각 分子의 分配函數는 각각 다음과 같이 표현된다.

$$q_A = (1 - e^{-\theta_A/T})^{-3} (1 - e^{-\theta/T})^{-1} (T/\theta r) e^{x_A/kT} \dots\dots\dots (9a)$$

$$q_B = (1 - e^{-\theta_B/T}) (1 - e^{-\theta/T})^{-1} (T/\theta r) e^{x_B/kT} \dots\dots\dots (9b)$$

여기서 각 특성온도  $\theta_A$ ,  $\theta_B$ ,  $\theta$  및  $\theta_r$ 는 다음과 같다.

註 ⑧ Lindemann *Physik-Leitschr*, 11, 609, (1910) Dissertation, Berlin, 1911.

$$\theta_A = h\nu_A/k, \theta_B = h\nu_B/k, \theta = h\nu/k \dots\dots\dots (9c)$$

$$\theta_r = h^2/8\pi^2Ik \dots\dots\dots (9d)$$

$\nu_A$  및  $\nu_B$ 는 分子 A 및 B의 重心에 대한 진동수이며  $\nu$ 는 2原子分子的 核間振動에 대한 진동수이다.  $\theta_r$ 는 廻轉特性溫度이며  $I$ 는 慣性能率이다.  $\sigma$ 는 對稱數이며 여기서는  $\sigma=2$ 이다.  $x_A$  및  $x_B$ 는 각각 자리 A 및 B에 있는 分子的 가장 낮은 量子狀態에 부가되는 에너지이며 이 상태에서는 非縮退(non-degenerate)라고 가정하였다.

지금 1그램原子의 液體金屬의 分配函數를  $Q(N,V,T)$ 라 하면 式(8)과 (9)로부터 다음의 式을 얻는다.

$$\begin{aligned} \tilde{Q}(N,V,T) &= \left\{ \frac{1}{2} q_A (1 + q_A/q_B) \right\}^N \\ &= \left[ \frac{1}{2} (1 - e^{-\theta_A/T})^{-3} (1 - e^{-\theta/T})^{-1} \left( \frac{T}{\theta_r} \right) \{1 + g(T)\} e^{x_A/kT} \right]^N \dots\dots\dots (10a) \end{aligned}$$

또는 變形하여

$$\tilde{Q}(N,V,T) = \left[ \left( \frac{T}{\theta} \right)^5 d(T) \{1 + g(T)\} e^{x_A/kT} \right]^N \dots\dots\dots (10b)$$

여기서  $\theta^5 = \theta, \theta \theta_A^3$

$$\left. \begin{aligned} g(T) &= q_B/q_A = (1 - e^{-\theta_A/T})^3 (1 - e^{-\theta_B/T})^{-3} e^{-\varepsilon_0/kT} \\ \varepsilon_0 &= x_A - x_B \\ d(T) &= \left( \frac{\theta_A/T}{1 - e^{-\theta_A/T}} \right)^3 \left( \frac{\theta/T}{1 - e^{-\theta/T}} \right) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (10c)$$

量子効果가 무시되는 경우에는  $g(T)$ 와  $d(T)$ 는 다음의 極限值를 갖게 된다.

$$g(T) = \left( \frac{\theta_A}{\theta_B} \right)^3 e^{-\varepsilon_0/kT} \text{ 및 } d(T) = 1 \dots\dots\dots (10d)$$

液體金屬의 分配函數가 式(10)으로 확립되었으므로 이것을 사용하여 다음과 같이 熱力學的 性質을 유도할 수가 있다. 즉  $\tilde{A}$  및  $\tilde{G}$ 를 1그램原子當이 액체금속의 Helmholtz 및 Gibbs 自由 에너지라 하면

$$\tilde{A} = -kT/n\tilde{Q} = \frac{RT}{2} \left[ -2j^L - \frac{x_A}{kT} - 5 \ln T - \ln d(T) \{1 + g(T)\} \right] \dots\dots\dots (11a)$$

$$\tilde{G} = \tilde{A} + P\tilde{V} = \frac{RT}{2} \left[ -2j^L - \frac{x(V)}{kT} - 5 \ln(T) - \ln d(T) \{1 + g(T)\} \right] \dots\dots\dots (11b)$$

여기서  $-2j^L = 5 \ln \theta = \ln 40, \theta \theta_A^3, x(V) = x_A - \frac{2P\tilde{V}}{N_0} \dots\dots\dots (11c)$

또한 系의 1그램原子當의 內部에너지 및 엔탈피를 E 및 H라 하면

$$E = kT^2 \left( \frac{\partial \ln \tilde{Q}}{\partial T} \right) = \frac{RT}{2} \left[ -\frac{x_A}{kT} + 5 + \frac{\varepsilon_0}{kT} \frac{g(T)}{1 + g(T)} - \delta(T) \right] \dots\dots\dots (12a)$$

$$\tilde{H} = \tilde{E} + P\tilde{V} = \frac{RT}{2} \left[ -\frac{x(V)}{kT} + 5 + \frac{\varepsilon_0}{kT} \frac{g(T)}{1 + g(T)} - \delta(T) \right] \dots\dots\dots (12b)$$

$$\text{여기서 } \delta(T) = \left(4 - 3 \frac{\theta_A/T}{e^{\theta_A/T} - 1} - \frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1}\right) + 3 \left(\frac{\theta_A/T}{e^{\theta_A/T} - 1} - \frac{\theta_B/T}{e^{\theta_B/T} - 1}\right) \frac{g(T)}{1+g(T)} \dots\dots\dots (12c)$$

이며 量子 효과를 무시할 경우  $\delta(T)=0$ 가 된다.

그럼 原子當의 엔트로피 S는  $S=(E-A)/T$ 의 관계식으로부터 다음과 같이 유도된다.

$$\tilde{S} = -\frac{R}{2} \left[5 + \frac{\epsilon_0}{kT} \frac{g(T)}{1+g(T)} - \delta(T)\right] + \frac{R}{2} \left[2j^L + 5 \ln T + \ln d(T) \{1+g(T)\}\right] \dots\dots (13)$$

### III. 液體의 特性恒數의 算出

液體金屬의 分配函數에 도입된 液體의 特性恒數는 다음과 같이 산출된다.

廻轉特性溫度  $\theta_r$ ,  $\theta_e$ 에 恒數의 값을 대입하면  $\log \theta_r = 1.598 - \log(10^{40} \cdot I)$ 를 얻는다. 여기서 慣性性能率 I는  $g \cdot \text{cm}^2$ 의 단위로 표시된다. I 算出에 필요한 액체분자의 核間거리  $r_e$ 에 대해서는 아직 分光學的으로 결정된 精確한 값이 없으므로 Li, Na 및 K에 대해서는 氣相에서 존재하는 2原子 氣體分子의 核間거리를 그대로 쓰고 기타 元素에 대해서는 Moeller<sup>④</sup>가 주는 原子(또는 共有) 半徑을 써서  $\theta_r$  값을 산출하여 表 I에 실었다.

Table I Values of Internuclear Distances  $r_e$  and Rotational Characteristic Constants  $\theta_r$  —showing classical rotator—

Elements	$r_e(\text{Å})^M$	$\theta_r \times 10^2$	$\frac{\theta_r}{T_m} \times 10^2$	Elements	$r_e(\text{Å})^m$	$\theta_r \times 10^2$	$\frac{\theta_r}{T_m} \times 10^2$
Li	2.6723(H)	96.33	21.2	Ag	2.678	6.170	0.50
Na	3.079(H)	21.90	5.90	Au	2.672	3.390	0.24
K	3.923(H)	7.936	2.36	Be	1.778	160.2	10.3
Rb	4.32	2.992	0.96	Zn	2.498	11.71	1.77
Cs	4.70	1.626	0.54	Cd	2.826	5.318	0.895
Cu	2.346	13.65	1.00	Hg	2.880	2.869	1.23

M) Calculated from atomic diameter (Moeller)<sup>④</sup>  
 H) Internuclear distance of Vapor molecules (Herzberg)<sup>⑦</sup>

液體의 特性溫度  $\theta_A$ ,  $\theta_B$  및  $\theta$ 는 液體金屬의 重心의 진동에 대한 特性溫度  $\theta_l$ 의 값은 Eyring 學派<sup>③⑤</sup>에 따르면 Debye 特性온도  $\theta_D$ 에 가까운 값 즉  $\theta_l = \theta_D \sim 1.1\theta_D$ 로 주어진다. 한편 알카리 金屬에 대해서  $\theta$  즉 核間의 기초진동온도  $h\nu/k$ 와  $\theta_D$  사이에는 表 II에서 보는 바와 같이  $h\nu/k = 7/5\theta_D$ 의 관계가 성립된다. 그러므로 本 液體模型에서는

$$\theta_A = \theta_D, \quad \theta = h\nu/k = \frac{7}{5}\theta_D \quad \text{및} \quad \theta_B \approx \frac{4}{9}\theta_D \dots\dots\dots (14)$$

의 값을 취하기로 한다.

註 ④ T. Moeller, Inorganic Chemistry.

Table II Relation between  $h\nu/k$  and  $\theta_D$

—showing that  $\frac{h\nu}{k} = \frac{7}{5} \theta_D$

Alkali Metals	Li	Na	K	Rb	Cs
$\theta_D$ (AIPH)	360†	160	100	59	43
$\theta \equiv \frac{7}{5} \theta_D$	504	224	140	82.6	60.2
$h\nu/k$	505	229	133	82.5	60.9

†; Fowler and Guggenheim. ⑤

AITH; American Institute of Physics Handbook.

ε算出. 液體分子가 자리 A 또는 B를 차지하는 확률이 똑 같을 때 金屬의 融解가 일어난다고 생각하면 다음의 融解條件式이 성립한다.

$$g(T_m) = q_B/q_A = 1 \dots \dots \dots (15)$$

이 關係를 式(10c)에 대입하면

$$\left(\frac{\epsilon_0}{kT}\right)_{M.P.} = 3 \left\{ \ln(1 - e^{-\theta_A/T_m}) - \ln(1 - e^{-\theta_B/T_m}) \right\} \dots \dots \dots (16)$$

을 얻는다. 이 融解의 조건式으로부터  $(\Sigma_0/kT)M.P.$ 의 값을 구하여 表III에 실었다.

$\alpha_0$ 算出. 실험적으로 불 때 금속원소의 기체는 融點부근에서는 單原子分子만 존재하는 理想氣體이다. 그러므로 融點에서 액체금속의 그람原子當의 증발열  $\Delta\tilde{H}_V$ 는 式(28b)로 구할 수 있다. 이 式에 融點條件  $g(T_m)=1$ 의 關係를 도입하면 다음의 증발열式을 얻는다.

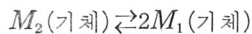
$$\Delta\tilde{H}_V(M.P.) = \frac{Nx(V)}{2} - \frac{RT}{2} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon_0}{kT}\right)_{M.P.} - \delta(T_m) \right\} \dots \dots \dots (17)$$

이 式에 Kelly<sup>⑥</sup>의 증발열 式으로부터 산출한 값을 대입하여 融點에서의  $Nx(V)/2$ 의 값을 구하여 表III에 실었다.

#### IV. 熱力學的 性質의 算出

##### 1. 蒸氣壓과 끓는 溫度

Gorden<sup>⑥</sup>의 연구에 의하면 알카리금속은 氣相에서 다음의 解離平衡을 이루고 있다.



일반으로 이러한 解離平衡系에 대해서  $Y_1, Y_2$ 를 각각 分壓이  $P_1, P_2$ 이고 그 物分率이  $X_1, X_2$ 인 單原子 및 2原子分子의 物當의 열역학적 성질이라 하면 이 平衡系의 그람原子當의 열역학적 성질  $Y$ 에 대해서는 다음의 關係가 열역학적으로 유도된다.

註 ⑤ R. Fowler & E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics.

⑥ K. K. Kelley, U. S. Bur. Mines Bull., 383 (1935) 393 (1936), 434 (1940).

Table III haracteristic Constants for Liquid Partition Function

Elements	$\theta$ ( $=h\nu/k$ )	$\theta_A$ ( $=\theta_D$ )	$\theta_B$	$\left(\frac{\Sigma \sigma}{k_1 T}\right)_{M.P}$	$\left(\frac{N_o x(V)}{2}\right)_{M.P}$ kcal/mole	$\Delta H_v^k (T_m)$ kcal/mole	$\theta_D$ obs
Li	505 (H)	361	167	1.701	35.06	35.26	360(F)
Na	229 (H)	164	75.0	2.048	25.29	25.18	160(A)
K	133 (H)	95.0	42.2	2.209	21.08	20.87	100(A)
Rb	82.5(H)	58.9	26.5	2.302	20.21	19.95	59(A)
Cs	60.4(H)	43.1	19.0	2.359	18.61	18.33	43(A)
Cu	441 (D)	315	140	2.258	77.64	76.64	315(C)
Ag	305 (D)	218	96.3	2.313	65.80	64.75	218(C)
Au	230 (D)	164	70.1	2.370	86.88	85.61	164(A)
Be	1260 (D)	900	604	1.935	—	72.82	900(C)
Zn	329 (D)	235	105	2.134	29.25	28.97	235(A)
Cd	231 (D)	165	73.4	2.210	25.16	24.81	165(A)
Hg	150 (D)	107(E)	48.0	0.402	14.71	14.63	97(C)

D : calculated from  $\theta = \frac{7}{5}\theta_D$

H : Herzberg's  $h\nu/k$  values,<sup>7</sup>

A : AIPH

E :  $\theta_A = 1.1\theta_O$  with  $\theta_D = 97$

K : Kelley's empirical formula<sup>8</sup>

F : Fowler<sup>9</sup>

C : CEH(Perim, Chemical Engineer's Hand book)

$$\tilde{Y}(P, T) = Y_1(P, T) - \frac{X_2}{1+X_2} \{2Y_1(P_1, T) - Y_2(P_2, T)\} \dots \dots \dots (18)$$

여기서  $P$ 는 全壓이다. 이 관계를 화학 포텐셜  $\mu$ 에 적용하면 다음과 같다.

$$\mu^G(P, T) = \mu_1(P_1, T) - \frac{X_2}{1+X_2} \{2\mu_1(P_1, T) - \mu_2(P_2, T)\} \dots \dots \dots (19a)$$

여기서  $\mu_1, \mu_2$  및  $\mu_G$ 는 각각 單原子, 2原子分子의 기체 및 解離平衡에 있는 혼합기체의 化學 포텐셜이다. 化學平衡의 法則 즉,  $2\mu_1(P_1, T) = \mu_2(P_2, T)$ 의 관계식을 적용하면 式(19a)는 결국 다음과 같이 간단화된다.

$$\mu^G(P, T) = \mu_1(P_1, T) \dots \dots \dots (19b)$$

한편 化學포텐셜의  $\frac{1}{2}\mu^L$ 인 금속액체가 그 기체와 평형을 이룰 때는 相平衡의 法則 즉  $\frac{1}{2}\mu^L = \mu^G$ 의 관계가 성립하므로 결국 다음의 式이 유도된다.

$$\frac{1}{2}\mu^L(P, T) = \mu_1(P_1, T) \dots \dots \dots (20)$$

여기서 係數  $\frac{1}{2}$ 이 도입된 것은 액체는 2原子分子로 구성되어 2배의 原子數를 포함하기 때문이다. 액체의 化學포텐셜은 式(11b)로부터 다음과 같이 표현된다.



$$\frac{\tilde{G}}{RT} = \frac{1}{2} \frac{\mu^L}{kT} = - \left[ \frac{N_0 \chi(V)}{2} + j^L + \frac{5}{2} \ln T + \frac{1}{2} \ln d(T) \{1+g(T)\} \right] \dots \dots \dots (21a)$$

$$- 2j^L = \ln 4\theta, \theta \theta_A^3 \dots \dots \dots (21b)$$

한편 單原子 理想氣體의 化學포텐셜  $\mu_1$ 에 대해서는 통상의 통계역학이론으로부터 다음과 같이 표현된다. 즉

$$\mu_1(P_1, T) = -kT \ln(f_1^N/N!) + RT \dots \dots \dots (22a)$$

$$f_1 = \{w_1(2\pi m_1 kT)^{3/2}/h^3\} V \dots \dots \dots (22b)$$

이므로  $\mu_1(P_1, T) = kT \ln P_1(\text{atm}) - j_1^G - \frac{5}{2} \ln T \dots \dots \dots (22c)$

$$j_1^G = \ln \left\{ \frac{w_1(2\pi m_1 k)^{3/2}}{h^3} \frac{k}{P^0} \right\} \dots \dots \dots (22d)$$

여기서  $f_1$ 은 單原子 理想氣體의 分子 分配函數이며  $w_1$ 은 電子에너지의 상태수,  $j_1^G$ 는 氣體의 化學恒數이며  $P_1^0$ 는 1atm이다.  $j^L$  및  $j_1^G$ 의 값은 표(VI)에 기재되었다. 式 (21a) 및 (22c)를 式 (20)에 적용함으로써 액체금속에 대한 다음의 蒸氣壓式이 유도된다.

$$\ln P_1(\text{atm}) = i_1 - \frac{1}{2} \ln d(T) \{1+g(T)\} - \frac{N_0 \chi(V)}{2kT} \dots \dots \dots (23a)$$

또는  $\log P_1(\text{atm}) = i_1 - \frac{1}{2} \log d(T) \{1+g(T)\} - \frac{\lambda}{T} \dots \dots \dots (23b)$

여기서  $i_1 = j_1^G - j_1^L$ ,  $i_1' = i/\ln 10 = (j_1^G - j^L)$ ,  $j' = j/\ln 10$ ,  $\lambda = N_0 \chi(V)/2k \ln 10 \dots \dots \dots (23d)$

式(23)에 포함된  $\log d(T) \{1+g(T)\}$  項의 값은 온도가 높아짐에 따라 직선적으로 약간씩 증가하나 融點에서 沸點 사이까지의 변화는 매우 둔하다. 따라서 이러한 온도 범위내에서는 다음의 평균치를 近似值로 대용할 수 있다.

$$\overline{\log d(T) \{1+g(T)\}} = \frac{1}{2} [\log d(T_m) \{1+g(T_m)\} + \log d(T_b) \{1+g(T_b)\}]$$

이 값을 式(23b)에 대입하면

$$\log P_1(\text{atm}) = \bar{i}_1 - \frac{\lambda}{T} \dots \dots \dots (24a)$$

여기서  $\bar{i}_1 = i_1 - \frac{1}{2} \log d(T) \{1+g(T)\} \dots \dots \dots (24b)$

각 액체금속에 대한  $\bar{i}_1$  및  $\lambda$ 의 값을 表IV에 실었다.

式(23)과 (24)의 氣相에 있는 單原子分子의 分壓을 구하는 式이다. 解離平衡系의 全壓  $P$ 에 대해서는  $P_1 = X_1 P$ 의 관계로부터 다음 式으로 산출할 수 있다.

$$\log P(\text{atm}) = \log P_1 - \ln \times 1 = \left[ \bar{i}_1 - \frac{1}{2} \log d(T) \{1+g(T)\} - \frac{\lambda}{T} \right] - \log X_1 \dots \dots \dots (25a)$$

$$\log P(\text{atm}) = \left( \bar{i}_1 - \frac{\lambda}{T} \right) - \log X_1 \dots \dots \dots (25b)$$

水銀에 대해서는 蒸氣壓式(23b)을, 다른 液體金屬에 대해서는 近似式(24a)를 써서 몇개의 蒸氣壓에 대한 沸點을 산출하여 각각 表 V 및 VI에 실어 實測值과 비교하였다. 그 결과는 대

Table IV Vapor Constants Involved in Eg. 23, and 24 [ $j^1=j/ln10$ ]

Elements		$j^1G$	$-j^1L$	$i^1=j^1G-j^1L$	$\bar{i}_1$	$\lambda = \frac{N_0 \chi_0(v)}{2k l_n 10}$
Grp IA	Li	-0.0239	5.4808	5.4569	4.965	7.663
	Na	0.7566	4.4734	5.2300	4.827	5.527
	K	1.1022	3.7793	4.8815	4.513	4.607
	Rb	1.6118	3.1524	4.7642	4.437	4.400
	Cs	1.8994	2.7629	4.6623	4.341	4.070
Grp IB	Cu	1.4186	4.9383	6.3569	6.044	16.970
	Ag	1.7734	4.4460	6.2194	5.934	14.380
	Au	2.1584	4.0692	6.2276	5.945	18.990
	Be	-0.1547	6.3871	6.2324		
	Zn	1.1362	5.6503	6.7865	5.443	6.393
	Cd	1.4892	4.1768	5.660	5.337	5.500
	Hg	1.8668	3.6620	5.5288	5.378	3.216

단히 만족스러움을 본다. 여기서 實測值라 함은 Quill<sup>⑩</sup>이 實測值 데이터로 부터 單原子分子만 존재하는 氣相系로 환산한 값을 말한다. 表VI에서 Rubidium의 算出溫度가 實測值보다 약간 높게 나온 것은 Rb의 Debye 特性溫度로서 CEH의 값은 85인데 비하여 AIPH의 너무 작은 값인 59를 채택한데 기인한다. 기타의 元素 특히 單原子分子만 氣相에서 존재하는 Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg 등에 대해서는 거의 완전하게 일치함을 본다.

氣相에는 單原子分子만 있는 것으로 가상하여 式(23b)을 써서 融點에 있어서의 각 액체급속의 증기압과 1氣壓下에서의 끓는 溫度를 산출하여 表 VII에 실어 실험치와 비교하였다. 한편 氣相에서 2原子分子가 解離平衡을 이루고 있을 때의 끓는 온도는  $P_1=X_1P$ 의 관계를 式(23b) 및 (24a)에 代入하므로써 각각 다음과 같은 관계를 얻는다.

$$T_b = \lambda / (i_1 - \frac{1}{2} \log d(T) \{1 + g(T)\} - \log X_1) \dots\dots\dots$$

$$T_b = \lambda / (\bar{i}_1 - \log X_1) \dots\dots\dots$$

이 式을 써서 얻은 算出值도 表VII에 병기하여 실험치와 비교하였다. 그 결과는 역시 매우 좋다.

Table V Vapor Pressure and Boiling Temperatuer of Mercury-Calcd from Eg.(23b)

Pressure (atm)	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	1
B.P.(°K). Calcd	316	351	395	451	633
obsd*	316	351	394	449	634

\* Quill's data<sup>⑩</sup>

註 ⑩ Quill, Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials, Thermodynamics.

**Table VI Boiling Temperature at a given Pressure**  
 —Calculated from Eg.(24a) assuming  $X_1=1$

Elemensts	atm		10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	1	$\bar{t}_1$	$\lambda$
	ok									
Li	calcd		700(l)	770	855	962	1100	1542	4.965	7.663
	obs(Q)		750(l)	775	865	980	1130	1640		
Na	calcd		510(l)	562	626	707	810	1145	4.827	5.527
	obs(Q)		510(l)	558	623	705	813	1187		
K	calcd		437(l)	485	541	613	707	1022	4.513	4.607
	obs(Q)		429(l)	475	534	605	702	1052		
Rb	calcd		421(l)	465	522	593	685	994	4.437	4.400
	obs(Q)		403(l)	445	496	561	650	952		
Cs	calcd		394(l)	436	488	555	642	939	4.341	4.070
	obs(Q)		383(l)	425	476	544	634	953		
Cu	calcd		1408(l)	1535	1622	1880	2113	2810	6.044	16.970
	obs(Q)		1400(l)	1530	1685	1875	2117	2868		
Ag	calcd		1202(s)	1311(l)	1449	1610	1811	2421	5.934	14.380
	obs(Q)		1200(s)	1305(l)	1442	1607	1816	2485		
Au	calcd		1579(l)	1730	1910	2112	2392	3200	5.945	18.990
	obs(Q)		1570(l)	1720	1896	2182	2388	3239		
Zn	calcd		588(s)	611	677	758(l)	860	1176	5.433	6.393
	obs(Q)		560(s)	610	672	750(l)	852	1180		
Cd	calcd		485(s)	532	584(l)	652	751	1030	5.337	5.500
	obs(Q)		485(s)	530	585(l)	657	744	1038		
Hg	calcd		283(l)	316	351	395	451	633	5.378	3.216
	obs(Q)		287(l)	316	351	394	449	634		

l : liquid,

s : solid

Q : Quill's data<sup>Ⓢ</sup> for the hypothetical gas phase ( $X_1=1$ )

**2. 엔트로피**

蒸發엔트로피, 엔탈피  $H_1(P_1, T)$  와 엔트로피  $S_1(P_1, T)$ , 및  $H_2^G(P_2, T)$  와  $S_2^G(P_2, T)$  를 각각 單原子 및 2原子分子의 기체에 대한 部分物量(partial malar quantities)이라 하면 이들은 보통의 統計力學的 처리에 의하여 다음과 같은 값으로 표현된다.

$$H_1^G = 5RT/2 \dots\dots\dots (26a)$$

$$H_2^G = RT \left( \frac{7}{2} + \frac{h\nu/kT}{e^{h\nu/kT} - 1} - \frac{D}{RT} \right) \dots\dots\dots (26b)$$

및  $S_1^G = R \left\{ j_1^G + \frac{5}{2} + \frac{5}{2} \ln T - \ln P_1(\text{atm}) \right\} \dots\dots\dots (27)$

Table VII Vapor Pressure at Melting Point and Normal Boiling Temperature

Elements	Vapor Press at M.P.(atm)		Normal Boiling Temp (°K)			
	Calcd from Eq. (23 b) $X_1=1$	Obs ( $Q_1$ ) $X_1=1$	Calcd from Eq. (23 b) $T(X_1=1)$	Obsd ( $Q_2$ ) $T(X_1=1)$	Calce from Eq. (25 a) $T(X_1)$	Obsd (A)
Li	$1.47 \times 10^{-12}$	$1.99 \times 10^{-12}$	1544	1640	1526(0.87)	1599
Na	$1.11 \times 10^{-10}$	$1.59 \times 10^{-10}$	1157	1187	1140(0.87)	1162
K	$0.772 \times 10^{-9}$	$1.59 \times 10^{-9}$	1037	1052	1032(0.95)	1030
Rb	$0.211 \times 10^{-9}$	$7.94 \times 10^{-9}$	1112	952	1008(0.95)	973
Cs	$0.92 \times 10^{-9}$	$1.58 \times 10^{-9}$	981	953	952(0.94)	943
Cu	$3.85 \times 10^{-7}$	$3.98 \times 10^{-7}$	2833	2868	—	2855
Ag	$2.15 \times 10^{-6}$	$1.95 \times 10^{-6}$	2473	2485	—	2466
Au	$0.479 \times 10^{-8}$	$1.26 \times 10^{-8}$	3235	3239	—	2933
Zn	$6.60 \times 10^{-5}$	$6.55 \times 10^{-5}$ (E1)	1185	1180	—	1180
Cd	$1.32 \times 10^{-4}$	$1.30 \times 10^{-4}$ (E2)	1039	1038	—	1040
Hg	$2.79 \times 10^{-9}$	$3.29 \times 10^{-9}$	633.5	634	—	629.9

Q-1 : Extraporlated Vallues from Quill's data<sup>Ⓣ</sup>

Q-2 : Quill's data<sup>Ⓣ</sup>

A : AIPH

여기서  $h\nu/k$  및  $D$ 는 基底상태 (ground state)에 있는 2原子分子에 주어지는 核間振動의 特性 溫度 및 물당의 解離熱이며, 이들의 값은 Herzberg<sup>Ⓣ</sup>에 의해서 주어진다.

지금 氣相에 單原子分子만 존재할 때의 그람原子當의 蒸氣열 및 엔트로피를 각각  $\Delta\tilde{H}_V(1)$  및  $\Delta\tilde{S}(1)$ 이라 하고 한편 氣相에서 2原子分子가 解離平衡을 이루고 있을 때의 각각의 값을  $\Delta\tilde{H}_V$  및  $\Delta\tilde{S}$ 라 하면, 式 (12), (18) 및 (26)로부터 다음의 그람原子當의 蒸發熱式을 얻는다.

$$\Delta\tilde{H}_V(1) = \tilde{H}_1^G - \tilde{H}^L = \frac{N_0 x(v)}{2} - \frac{RT}{2} \left\{ \frac{\epsilon_0}{kT} \frac{g(T)}{1+g(T)} - \delta(T) \right\} \dots \dots \dots (28a)$$

$$\Delta\tilde{H}_V = \Delta\tilde{H}_V(1) - \frac{X_2}{1+X_2} \left( \frac{D}{RT} + \frac{2}{3} - \frac{h\nu/kT}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) RT \dots \dots \dots (28b)$$

$$\Delta\tilde{S}_V(1) = \tilde{S}_1^G - \tilde{S}^L = R \left[ i - \ln P_1 - \frac{1}{2} \ln d(T) \{1+g(T)\} \right] - \frac{R}{2} \left[ \frac{\epsilon_0}{kT} \frac{g(T)}{1+g(T)} - \delta(T) \right] \dots \dots \dots (29a)$$

$$\Delta\tilde{S}_V = \frac{\Delta\tilde{H}_V}{T} = \Delta\tilde{S}_V(1) - \frac{X_2}{1+X_2} \left( \frac{D}{RT} + \frac{3}{2} - \frac{h\nu/kT}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) R \dots \dots \dots (29b)$$

여기서  $i = j_1^G - j^L$ 이다.

式 (28b)를 水銀에 적용하여 各 溫度에 따르는 蒸發熱을 산출하여 表VIII에 실어 실측치와 비교 하였다. 그 결과는 잘 일치한다.

Table VIII Entropy of Vaporization of Mercury  $\left(\frac{\Delta H_V}{T}\right)$  [Calculated from Eq. (28b)]

eu/mole \ T°K	234	273	293	373	473	573	630
Calc	62.61	53.60	49.78	39.01	30.64	25.27	22.97
obs (K)	62.52	53.38	49.62	38.73	30.11	24.57	22.20

K : Kelley's eurpirical formula

式(28) 및 (29)를 써서 融點 및 沸點에서의 증발 엔트로피를 계산하여 表 XI와 X에 실었다. 이들의 計算値는 실험치와 잘 일치한다. 특히 알카리 金屬에서는 沸點에서 2原子分子의 存在를 무시할 수 없음을 볼 수 있다.

**Table IX Entropy of Vaporization at Melting Point [ $X_1=1$ ]**

Elements	Calculated (e. u)		observed (e.u)
	$\Delta H_V(1)/T_m$	$\Delta S_V(1)$	$\Delta S_V$ (K)
Li	77.7	78.1	77.71
Na	68.9	70.4	68.88
K	60.0	61.2	60.03
Rb	63.9	61.7	63.93
Cs	60.7	59.8	60.74
Cu	56.5	56.7	56.51
Ag	52.5	53.0	52.47
Au	64.1	62.4	64.07
Be	46.8	47.2	46.80
Zn	41.8	41.9	41.83
Cd	41.8	41.9	41.77
Hg	62.5	62.6	62.56

On computation of  $S_V(1)$  vapor pressures at melting point were used the observed valved values found in Table VII.

K; Calculated from kelley's empirical heat equation.

**Table X Entropy Vaporization at Boiling Point**

Elements	Calculation (e.u/mole)			Observation (e.u/mole)
	$\Delta S_V(1)$	$\Delta S_V(X_1)$	$\frac{\Delta H_V(1)}{T}$	$\Delta S_V(Q)$
Li	22.65	20.65 (0.87)	19.77	19.8
Na	21.51	19.60 (0.87)	19.44	19.48
K	19.83	19.22 (0.95)	22.57	17.93
Rb	19.36	18.78 (0.95)	20.12	19.0
Cs	18.82	18.20 (0.94)	18.17	16.95
Cu	26.80	—	26.5	25.5
Ag	25.97	—	25.0	25
Au	26.10	—	26.0	25.3
Zn	24.07	—	24.2	23.6
Cd	23.26	—	23.9	23.0
Hg	22.71	—	23.0	22.4

Q : Quill's data.<sup>17)</sup>

$X_1$  : mole fraction in napor phase at boiling point.

融解엔트로피. 融解엔트로피를論하기 전에 固相에 있는 알카리金屬의 分配函數를 결정할 필요가 있다. 몇 學者<sup>⑧</sup>가 지적한 바와 같이 알카리金屬과 구리는 固相에서는  $\alpha$  및  $\beta$ 형의 두 同素體가 있다. 따라서 이러한 系의 結晶分配函數  $K(T)$ 는 다음의 형식으로 주어진다.

$$K(T) = \{q_\alpha(T) + q_\beta(T)\}^N$$

여기서  $q_\alpha$  및  $q_\beta$ 는 각각 두 型의 固相體에 대한 分子狀態和이다. 融點에서는 앞서 液體에서 가정한 바와 같이  $q_\alpha = q_\beta$ 로 주어진다. 따라서 融點에서는  $K(T_m) = \{2q_\alpha\}^N = \{2q_\beta\}^N$ 로 개략된다. 이 式을 通例의으로 쓰이는 Einstein의 結晶模型과 결합시키면 다음의 式을 얻는다.

$$K(T) = \left[ 2 \frac{e^{-E_s/RT}}{(1 - e^{-\theta_E/T})^3} \right]^N \dots\dots\dots (30a)$$

여기서  $\theta_E$ 는 소위 Einstein 특성온도이다. 融點에서는 Einstein 振動子는 古典振動子로 취급됨으로 결국 다음의 式으로 간단화된다.

$$K(T_m) = \left\{ 2 \left( T/\theta_E^3 \right) \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right) \right\}^N \dots\dots\dots (30b)$$

따라서 融點에서 結晶의 엔트로피  $S^K$ 는 다음과 같다.

$$S^K(T_m) = Nk(j^K + 3 + 3 \ln T_m) \dots\dots\dots (31a)$$

$$j^K = \ln(2/\theta_E^3) \dots\dots\dots (31b)$$

한편 融點 부근에서는 실험적으로 單原子의 기체만 존재함으로 式(27)와 (31a)을 결합시키므로서 다음의 昇華 엔트로피의 式을 얻는다.

$$\Delta S_s(T_m) = Nk \left\{ \left( \bar{j}_1^G - \bar{j}^K - \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \ln T_m - \ln P_1(\text{atm}) \right\} \dots\dots\dots (32)$$

따라서 金屬의 Debye 특성온도를 알면 Fowler의 規則 즉  $\theta_E = \frac{5}{7} \theta_D$ 로 부터  $\theta_E$ 를 산출하여 式(32)를 써서 昇華 엔트로피를 계산할 수가 있다. 또 逆計算으로 Debye 특성온도를 산출할 수도 있다. AIPH의 昇華 엔트로피의 데이터를 써서  $\theta_D$ 를 산출한 값이 실측치와 일치함을 表 XI에서 본다. 이 사실은 結晶의 分配函數 式(30b)와 Fowler의 規則의 妥當性을 입증한다.

Table XI Einstein and Debye Temperatures Calculated from the Entropy of Sublimation

Elements	Einstein Temp. $\theta_E$		Debye Temp. $\theta_D$	
	Calcd from Eq. 34	Calcd from $\theta_D = \frac{7}{5} \theta_E$	Obsd.	
			AIPH	CEH
Cs	35.2	49.3	43	68
Be	667	934	1160	900
Cd	118	165	165	168
Hg	70.3	98.4	75	97

註 <sup>⑧</sup> J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. III. p. 343, Vol. IV. p. 434 p. 720. E. Cohen & G. de Bruin, Proc. Acad. Amsterdam, 17, 926 (1914).

따라서 式(14), (31a) 및 融解條件  $g(T_m)=1$ 로부터 다음의 融解 엔트로피의 式을 얻는다.

$$\Delta \tilde{S}_f = R \left[ \left\{ j^L - j^K - \frac{1}{2} \ln T_m \right\} + \left\{ \frac{1}{4} \frac{\epsilon_0}{kT_m} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \delta(T_m) + \frac{1}{2} \ln 2d(T_m) \right\} \right] \dots \dots \dots (33)$$

AIPH의 融解 엔트로피의 데이터를 上式에 적용하여  $\theta_D$ 의 값을 구해 表 XII에서 실측치와 비교하였다. 그 결과는 실험오차 범위내에서 아주 잘 맞는다.

Table XII Einstein and Debye Temperatures Calculated from Entropy of Fusion

Elements	Einstein Temp. $\theta_E$		Debye Temperatures $\theta_D$	
	Calcd from Eq. (33)	Calcd from $\theta_D = \frac{7}{5} \theta_E$	Obsd	
			AIPH	CEH
Li	294	412	430	510
Na	120	168	160	202
K	68.6	96	100	120
Rb	43.6	61	59	85
Cs	31.3	43.8	43	68
Cu	239	336	343	315
Ag	180	252	229	218
Au	128	179	164	175
Zn	169	236	—	—
Hg	66	92	75	97

3. 몰熱容量 (Molar Heat Capacity)

恒容몰熱容量  $C_V$ 는 열역학적으로  $C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$  임으로 式(12a)에 적용하므로써 다음의 몰熱容量의 式을 얻는다.

$$C_V(T) = \frac{5}{2}R + \frac{R}{2} \left\{ \frac{\epsilon_0}{kT} + 3 \left( \frac{\theta_B/T}{e^{\theta_B/T} - 1} - \frac{\theta_A/T}{e^{\theta_A/T} - 1} \right) \right\}^2 \frac{g(T)}{\{1+g(T)\}^2} - C'_V \dots \dots \dots (34a)$$

$$C'_V(T) = \frac{R}{2} \left\{ (4 - u^2 - 3u^2_A) - 3(u_B^2 - u_A^2) \frac{g(T)}{1+g(T)} \right\} \dots \dots \dots (34b)$$

여기서  $ui = \frac{\theta i}{2T} \operatorname{csch} \frac{\theta i}{2T} \dots \dots \dots (34c)$

몇가지 金屬에 대해서 式(34)을 적용하여 融點에서의 몰熱容量을 계산하여 表 XIV에 실어 實驗値와 비교하였다.

理論値와 實測値 사이에는 약간의 差가 있지만 그 結果는 실험오차내에서 일치한다. 그것은 Meller®의 著書에서 보는 바와 같이  $C_P(T_m)$ 의 實測値 사이에도 폭넓은 差異를 볼 수 있기 때문이다. 水銀에 대해서는 溫度 변화의 따르는  $C_P$  값을 산출하여 表 XV에서 實測値와 비교하였다. 그 結果 融點에서 沸點 사이의  $C_P$ 의 平均値로서  $\bar{C}_{P(cal)} = 6.57 \text{ cal/deg/mole}$ 을 얻었다. 이 값은 CEH에 실린 實測値  $\bar{C}_P(\text{obs}) = 6.61 \pm 0.066 \text{ cal/deg/mole}$ 과 잘 一致한다.

Table XIII Molar Heat Capacity at M. P.

	Li	Na	K	Rb	Cs	Ag	Au	Hg
Cv Calcd from Eq. 36	6.09	6.27	6.40	6.45	6.48	6.45	6.48	6.20
Cv <sup>b)</sup> (Obs)	—	6.46	6.91	6.81	6.66	—	—	6.06
Cp <sup>a)</sup> (Calc)	—	7.24	7.14	7.46	7.73	—	—	6.93
Cp <sup>b)</sup> (Obs)	6.94	7.43	7.65	7.82	7.91	7.46	7.00	6.79

a) Cv(obs) and Cp(calc) : calculated from the formula  $Cp = Cv + \frac{\alpha^2}{\beta} VT$  with the numerical values of  $\alpha$  and  $\beta$ , Landolt's physikalische Chemische Tabellen and Washbirns International Critical Table.

b) Cp(obs) : taken from Lyon's book.

Table XIV Molar Heat Capacity of Mercury

T°K	234	273	293	373	473	573	630
Cv (Calc)	6.26	5.95	5.80	5.38	5.22	5.16	5.10
$\frac{\alpha^2}{\beta} VT^*$	0.73	0.81	0.81	0.99	1.14	1.30	1.44
Cp (calc)	6.93	6.76	6.61	6.37	6.36	6.46	6.53
Cp (obs)*	6.79	6.72	6.67	6.60	6.60	6.67	6.72

\* Kincaid-Eyring<sup>③</sup>

## V. 結 論

液體金屬은 2原子分子로 구성되며 이 分子는 자리에 따라 두 種類와 振動數를 가지는 單振動子라고 생각하는 本論文의 液體模型으로 부터 유도된 分配函數의 式으로 算出된 熱力學的 性質은 實測値와 좋은 一致를 보여주며 다음의 結果가 얻어진다.

1. 蒸氣壓의 理論式은 다음과 같다.

$$\log P_1(\text{atm}) = -\frac{\lambda}{T} + i'_1 - \frac{1}{2} d(T) \left\{ 1 + \frac{g(T)}{1+g(T)} \right\}$$

이 式은 다음과 같이 通常의 熱力學的 表現으로 기착된다.

$$\log P_1(\text{atm}) = -\frac{\lambda}{T} + i'_1 [X_1=1]$$

上式에 포함된 恒數는 통계역학적으로 유도되며 그 값이 산출된다.

2. 蒸氣 엔트로피의 理論式은 分子效果를 무시할 때 다음과 같이 된다.

$$\Delta \tilde{S}_V = \Delta S_V(1) - \frac{X_2}{1+X_2} \left( \frac{D}{N_0 k T} + \frac{2}{3} - \frac{h\nu/kT}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) R$$

$$\Delta S_V(1) = \left[ \epsilon - \ln P_1 - \frac{1}{2} \{1+g(T)\} - \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0}{kT} - \frac{g(T)}{1+g(T)} \right] R$$

單原子蒸氣體만 존재하는 融點에서는  $g(T_m)=1$  및  $(\epsilon_0/kT_m) \approx 2$ 의 關係를 쓰면 다음과 같이 간단해진다.



$$\Delta S_V(M.P) = (i - \frac{1}{2} \ln 2 - \frac{1}{2} - \ln P_1) R,$$

이 式을 쓰면, 融點에서의 金屬의 蒸氣壓을 간단히 산출할 수가 있다. 한편 1氣壓下의 끓는 溫度에서의 蒸氣 엔트로피에 대해서는  $X_1=1$ 인 경우 다음 式으로 略算된다.

$$\Delta S_V(B.P) \simeq R \left\{ \left( A + \ln w_1^G + \ln \frac{M}{r_e} \theta_p \right) + \theta_D \right\}$$

여기서  $A$ 는 universal constant이며  $w_1^G$ 는 單原子氣體의 電子狀態의 수이다. 小括弧의 數値는 筆者에 의하여 周期表의 劃族에 따르는 恒數임이 발견되었다. 따라서 金屬에 대해서는  $\Delta S_V(B.P)$ 는  $\theta_D$ 가 클수록 그 값이 커진다는 실험적 사실과 一致함을 보여준다.

3. 昇華 및 融解 엔트로피의 高찰로부터 金屬結晶에서는 同素體의 존재를 인정하므로써 結晶의 Einstein 模型과 Fowler의 規則  $\theta_E=0.73$ (약  $5/7$ )이 적절하게 성립함을 볼 수 있다. 本液體理論을 적용하면 融解 엔트로피의 데이터로부터 Debye 特性溫度를 산출할 수가 있다.

4. 量子效果를 무시할 때 物熱容量은 다음의 式으로 표현된다.

$$C_V(T) = \frac{5}{2}R + \frac{R}{2} \left( \frac{\epsilon_0}{kT} \right)^2 \frac{g(\tau)}{\{1+g(\tau)\}^2}$$

融點에서는  $g(T_m)=1$  및  $\epsilon_0/kT_m \simeq 2$ 임으로  $C_V(T_m) \simeq 3R$ 가 된다. 한편 沸點 부분에서는 上式의 제 2項이 거의 무시됨으로  $C_V(T_D) \simeq 2.5R$ 가 된다. 즉

$$C_V(T) = 3R \longrightarrow 2.5R, [M.P. \longrightarrow B.P.]$$

이 경향은 水銀, 아르곤, 네온, 등에서 보는 실험 사실과 일치한다.

5. 量子效果를 무시할 때 式(10)은 다음과 같이 간단화된다.

$$Q(N,V,X) = \left[ \left( \frac{T}{\theta} \right)^5 \left\{ 1 + \left( \frac{\theta_A}{\theta_B} \right)^3 e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \right\} e^{x/kT} \right]^{\frac{N_0}{2}}$$

이 式은 分子가 液相에서 古典振動子로 취급되었을 때 얻어진다. 그러므로 液體金屬의 가장 간단화한 分配函數로서 간편하게 쓸 수가 있다.

人事의 말씀

本論文을 작성함에 있어서 筆者를 길러주신 美國 Utah 大學教授 Henry Eyring 및 李泰圭 兩先生에게 감사를 드리며 또한 지도와 격려로서 筆者를 고무하여 주신 美國 Temple 大學 教授 金舜敬 博士에게 감사를 드리는 바이다. 끝으로 崇田大學校의 도움에 대해서 謝意를 표하는 바이다.